

### Remarks

The Applicants reaffirm the election of Claims 1 - 4 for immediate prosecution. Claims 5 - 10 have been cancelled. The Applicants reserve the right to file one or more divisional applications directed to the subject matter of the cancelled claims.

The Applicants note with appreciation the Examiner's helpful comment concerning Claim 4 and the rejection under 35 U.S.C. §112. Claim 4 has been amended to replace "organic" with "inorganic." Withdrawal of the §115 rejection is respectfully requested.

The Applicants have amended Claim 1 to specify that about 1% to about 99% by area of the surface of the iron powder is covered with the inorganic compound. Support may be found in paragraph [0032] in the Applicants' Specification.

The Applicants have added new Claims 11 - 22. Support for Claim 11 may be found in paragraph [0046]. Claim 12 is similar to original Claim 3 except that it depends from Claim 11. Support for Claims 13 and 16 may be found at paragraph [0032]. Support for Claim 17 may be found at paragraphs [0031] and [0058]. Support for Claims 14 and 18 may be found in paragraph [0031]. Finally, Claim 15 is similar to original Claim 4 except that it depends from new Claim 14.

Claims 19 - 22 are modeled after Claims 1 - 4 except that Claim 1 further recites the quantities of C, Si, Mn, P and S present in the iron powder particles. Support may be found in paragraph [0046].

Turning now to the merits, the Applicants respectfully submit that none of the cited references disclose, teach or suggest the claimed covering rate of about 1% to about 99% by area of the surface of the iron powder. Careful scrutiny of all of the publications applied under 35 U.S.C.

§102 reveals their utter failure to disclose, either explicitly or implicitly, every claimed aspect as recited in amended Claim 1.

For example, Japka discloses that an alloy material substantially covers the surface of the iron particles. This is essentially a disclosure that the surface of the iron particles is about 100% covered. This is reinforced within Japka at Column 2, beginning at line 54, wherein Japka teaches that the premix composition of CIP and alloy material are prepared by intensively mixing the respective powders to enable the alloy powders to suitably cover the CIP material. It is clear from this disclosure that it is the intention, by virtue of the intense mixing, for the alloy powder to fully cover the CIP powder particles. This is not what the Applicants claim.

In Ogura, oxide is formed by a reaction between metal elements in the iron powder and oxygen gas. As a consequence, oxide on the actual surface of the powder particles, and not in the vicinity of the surface or near the surface, would be very small in total content. This can be observed by reference to Column 4, lines 27-36 of Ogura. It should also be noted at Column 5, lines 52-56 of Ogura that oxidation is performed at a considerably low temperature of 100-200°C and, as a consequence, the alloying element could hardly segregate at the actual surface. As a consequence, the covering rate of less than about 1% in Ogura would be expected by those of ordinary skill in the art. Accordingly, Ogura falls outside of the claimed range.

Kindlimann essentially suffers the same deficiencies as Ogura except that nitride is formed by nitrogen gas. Although a higher temperature is suggested by Kindlimann, any segregation of alloying element to the actual surface is simply not taught or suggested. This can be seen at Column 3, lines 22-56. Accordingly, diffusion of nitrogen into the iron (stainless steel) particles of the powder to form nitride is suggested. Again, one of ordinary skill in the art would not expect a

covering rate of about 1% - about 99% as recited in amended Claim 1. Thus, Kindlimann is outside of the claimed range and is inapplicable.

Fustukian, in one of their Examples, which is the only iron Example, discloses thorium nitride. This is formed by applying thorium nitride solution to the iron. Fustukian teaches at Column 8, lines 6 - 16 that the reaction occurs "almost instantaneously." Consequently, the covering rate would be expected by those of ordinary skill in the art to be 100%. Again, this falls outside of the range set forth in Claim 1.

Moro discloses inorganic insulating material being mixed with iron powder and insulating resin as shown in Fig. 1 or dispersed in the insulating resin and mixed with iron powder as set forth in Column 6, lines 22 - 43. It is quite difficult to specifically define the covering rate in such a surface treatment. However, one of ordinary skill in the art would not expect for the covering rate to be within the claimed range.

As a result of the failure of the above disclosures to disclose the claimed covering rate of about 1% to about 99% by area, the Applicants respectfully submit that they are inapplicable under 35 U.S.C. §102. Withdrawal of those rejections is respectfully requested.

There are additional reasons why those disclosures do not apply to amended Claim 1. For example, Moro discloses TiC and TiN as an insulating material at Column 6, lines 23 - 37. This disclosure conflicts with the fact that the electric resistivity of those two compounds is  $2 \times 10^{-3} \Omega\cdot\text{m}$  and  $2.17 \times 10^{-3} \Omega\cdot\text{m}$ , respectively. Accordingly, it simply does not make sense to use TiC or TiN as insulating material for the purpose disclosed at Column 1, lines 23 - 25 of Moro. In fact, utilization of the inorganic compounds having an electric resistivity of  $1 \times 10^{-3} \Omega\cdot\text{m}$  or less does not

make sense for the same reason. Therefore, Moro is utterly inapplicable to Claim 1. It should also be noted that "titania" is  $\text{TiO}_2$  having an electric resistivity of more than about  $1 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$ .

With respect to new Claim 17, Moro would not be applicable because the compounds are co-added with an insulating resin, thereby removing conductive connections between the iron particle and the inorganic compound. In the case of newly added Claims 14 and 18, an iron particle coated with insulated coating would hardly be expected to have any reducing action. Thus, Moro would not apply to those claims as well.

Japka fails to disclose an electric resistivity of the inorganic compound as being about  $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$  or less. The Applicants note that a discussion of "titanium oxide" is insufficient as disclosure for an inorganic compound having an electric resistance of  $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$  or less. As an example,  $\text{TiO}_2$  has an electric resistivity higher than  $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$  or less. The Applicants invite the Examiner's attention to Table 1 in the Specification and Document 1, attached hereto, at page 265 in which electrical resistance is roughly estimated by reciprocal transformation of electrical conductivity. Document 1 contains excerpts from "Enchiridion of Oxides: (originally issued in Moscow in 1969; translated to Japanese and issued by Yugen Kaisha (limited private company) Nisso Tsushinsha in June 30, 1970; released by Kabushiki Kaisha (Corporation) Agune. Also, it must be realized that metals disclosed by Japka, which are elemental metals, are not "inorganic compounds" as recited in the solicited claims.

With respect to new Claims 14, 17 and 18, those claims are patentable because the organic binder used to attach the compound in Japka would inhibit conductive connections and would not increase reducing action.

Ogura fails to disclose an electric resistivity of  $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$  or less. Disclosure of an "oxide" is not sufficient disclosure to indicate that an inorganic compound has electric resistivity of  $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$  or less. For example,  $\text{TiO}_2$  has an electric resistance more than  $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$ , while  $\text{TiO}$  is less than about  $1 \times 10^{-4}$ . The Applicants again invite the Examiner's attention to Table 1 in the Specification and Document 2, attached hereto, at page 26. Document 2 contains excerpts from "Conductive Oxides" (fourth printing (revision) issued on October 15, 1993; attributed to Nomio Tsuda, Keiitiro Nasu, Atsushi Fujimori and Kiitchi Shiratori; issued by Kabushiki Kaisha Shokabo). It cannot be determined which one Ogura is trying to identify. Also, according to Document 1, at least the electric resistance of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  (page 264),  $\text{V}_2\text{O}_5$  (page 265 to 266),  $\text{VO}_2$ ,  $\text{MnO}$  (page 266) are higher than  $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$ . Further, there is no suggestion that the electric resistance of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (page 266) at normal temperature should be  $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$  or less.

Fustukian also fails to disclose an electric resistivity of an inorganic compound being about  $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$  or less. According to Document 1, at least the electric resistances of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  (already demonstrated),  $\text{BeO}$  (page 263),  $\text{MgO}$  (page 264) and  $\text{UO}_2$  (page 271) are higher than  $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$ . Further, there is no suggestion that electric resistance of  $\text{CaO}$  (page 265),  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  (page 268),  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  (page 269),  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  (page 270) or  $\text{ThO}_2$  (page 271) at ambient temperatures should be  $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$  or less.

Luk only disclose metals, not an "inorganic compound." As noted above, elemental metal is not an inorganic compound.

Arvidsson fails to disclose an electrical resistivity of an inorganic compound being about  $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$  or less. Unfortunately,  $\text{V}_2\text{O}_5$  has an electrical resistivity of  $3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$  (Document 1, page 266), which is more than the claimed electric resistivity. On the other hand,  $\text{VO}_2$  has a

resistivity less than about  $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$  (Table 2 in the Specification and Document 1, page 265).

However, Arvidsson does not say which one he means. The electric resistivities of  $TiO_2$  and  $TiO$  have been discussed above. Thus, disclosure of "titanium oxide" or "vanadium oxide" does not provide sufficient designation to those of ordinary skill in the art to which valency of titanium and or vanadium is meant. Further, according to Document 1, at least the electric resistances of some oxides of Al ( $Al_2O_3$ ), Si ( $SiO_2$ ), Mn ( $MnO$ ), Fe ( $Fe_2O_3$ ; page 267), Co ( $CoO$ ; page 267), Cu ( $CuO$ , etc; page 267), Nb ( $Nb_2O_5$ ; page 269), Ag ( $AgO$ ; page 269), Sn ( $SnO_2$ ; page 269) and Bi ( $Bi_2O_3$ ; page 270) are higher than  $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$ .

Further, the electric resistivity of  $MnS$  is  $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot m$ , which is more than the claimed amount. Also, there is nothing on the record that indicates that the electric resistivity of  $Fe_3P$  is  $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$  or less.

With respect to the metals disclosed by Arvidsson, namely Cu, Ni, Mo, Ti or V, they are not inorganic compounds.

With respect to new Claims 14, 17 and 18, those claims are patentable because the organic binder used to attach the compound in Arvidsson would inhibit conductive connection and would not increase reducing action.

Finally, Batchelor does not disclose inorganic compounds on an iron particle. Instead, Batchelor discloses metals, which are not inorganic compounds. Also, Batchelor suggests that halogenated organic compound is dehalogenated by a receiving electron from  $H_2$  by the catalytic effect of the metal on zero valence metals such as iron. This is set forth in Column 5, lines 23-42. However, such a catalytic effect is not known for such an organic compound. In sharp contrast, in the invention, the halogenated hydrocarbon receives an electron from the iron powder without the

aid of intermediate H<sup>+</sup> and the existence of the inorganic compound on the surface of the iron particle accelerates the function of providing the electron to the halogenated hydrocarbon.

As a consequence, Batchelor fails to teach or suggest the claimed invention.

Withdrawal of the 35 U.S.C. §§102 and 103 rejections is respectfully requested, based on the clear differences of the invention as recited in the solicited claims over the prior art.

In light of the foregoing, we respectfully submit that the entire Application is now in condition for allowance, which is respectfully requested.

Respectfully submitted,



T. Daniel Christenbury  
Reg. No. 31,750  
Attorney for Applicants

TDC:lh  
(215) 656-3381

Document 1

# ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКИСЛОВ

СПРАВОЧНИК

Под редакцией чл.-корр. АН УССР  
Г. В. САМСОНОВА

№. 10655
昭和47年6月9日購入
川崎製鉄株式会社
技術研究所



ИЗДАТЕЛЬСТВО «МЕТАЛЛУРГИЯ», МОСКВА 1969





酸化物便覧  
(Enrichirion of Oxides)

川崎製鉄(株) 技研



01110655-4

編集者

ソ連科学アカデミー会員    ヴ. ヴ. エ. サムソノフ  
 ソ連科学アカデミー会員    テ. ヴ. フラニコフ  
 物理数学修士    フ. エリ. ソルイキナ  
 物理数学修士    テ. エ. ス. ズナトコヴァ  
     物理数学修士    ユ. ベ. カロシナ  
     物理数学修士    フ. エ. フ. キセレダ  
 工学修士    ベ. エ. ス. キスロイ  
 工学修士    エ. ム. エ. ス. コヴァリナ  
     工学修士    テ. ヴ. コソグボフ  
     物理数学修士    ヴ. エ. ス. マラホフ  
     工学修士    フ. テ. バナシユク  
 工学修士    エ. ム. エ. ス. ヤンニコフ  
 工学修士    エ. ス. イ. トカチエンコ

目次

はしがき	.....	3
緒言	.....	5
第1章 一般的数据と化学量組成および結晶		
化学的諸性質	.....	11
1 孤立原子の電子構造	.....	11
2 原子のイオン化ポテンシャル	.....	14
3 原子とイオンの幾何学的定数	.....	18
4 酸化物の組成	.....	21
5 均質域	.....	24
6 結晶構造	.....	25
7 密度	.....	36
第2章 熱的並びに熱力学的諸性質		
1 標準生成熱	.....	38
2 エントロピー	.....	45
3 酸化物生成の自由エネルギー	.....	85
4 酸化物生成反応の熱力学的ポテンシャル	.....	90
5 融点と沸点	.....	107
6 融解熱と蒸発熱および昇華熱	.....	117
7 熱伝導率	.....	122
8 線膨張率	.....	127
9 分子熱容量	.....	130
10 比熱容量	.....	146
11 燃焼熱	.....	148
12 化学結合の分解エネルギー(解離熱)	.....	159
13 分解熱	.....	158
14 相変態熱	.....	167

金属酸化物は、普通の工学分野で最も広く用いられている材料の部類に属する。本便覧は酸化物の物理的性質、物理化学的性質および化学的性質を体系化したものであり、例えば、酸化物に関する全般的な情報、すなわち、酸化物の電気的、磁氣的、光学的、熱力学的、機械的、熱的、核物理的、化学的性質や耐火性が示されるとともに、金属酸化物の主な応用分野や金属-酸化物の2元系状態図が示される。

図32, 表68, 引用文献6/0

15	多形遷移温度と熱量	162
16	特性温度	163
17	結晶格子エネルギー	164
18	酸化速度	165
19	金属および非金属内の酸素の拡散パラメータ	171
20	酸化物内の諸元素の拡散パラメータ	172
21	蒸発速度	178
22	蒸気圧	180
23	解離圧	209
24	熱安定性	212
25	ガス状態酸化物の自由エネルギー関数	222
第3章	機械的性質	223
1	縦弾性係数	223
2	せん断係数	229
3	ポアソン比	231
4	引張強さ	234
5	圧縮強さ	238
6	曲げ強さ	242
7	動粘性	245
8	鉄物スケールによる硬度	253
9	微小硬度	255
10	圧縮率	260
11	弾性定数	261
第4章	電気的性質と磁気性質	262
1	導電率	262
2	熱電性質	273
3	電流磁気性質	274
4	磁気性質	276
5	熱放射性質	281

Chapter 4:

Electrical properties  
and Magnetic  
properties

Electrical  
conductivities

6	禁止帯の幅	285
7	誘電性質	286
第5章	光学的性質	292
1	酸化物の色	292
2	放射能	302
3	屈折率	308
4	酸化物内での音速	307
5	分子に関するデータ	308
6	フアソン・デル・リール・リース定数	308
7	臨界性質	309
第6章	核特性	310
1	酸化物の核特性	310
2	酸化物の高速中性子による照射作用	311
第7章	化学的および触媒的性質	317
1	酸化物の化学的性質	317
2	触媒性質	374
第8章	耐火性	404
1	固相における物質と酸化物の相互反応	404
2	液体金属による酸化物の濡れ	411
3	溶融金属、合金およびスラグの作用に対する耐火性	417
第9章	酸化物の工業的用途	423
第10章	諸元素-酸素2元素の状態図	426
文	献	443

## 電氣的性質と磁氣性質

Electrical properties and magnetic properties

electrical conductivities

→ 道

Electrical

Electrical

---

酸化物	抵抗率 $\rho, \Omega \cdot m$	温度 $^{\circ}K$	導電率 $\sigma, \nu/m$	文献	備 考
H <sub>2</sub> O 氷		254	$2.6 \cdot 10^{-8}$	[202]	
		263	$11 \cdot 10^{-8}$	[202]	
		269	$23 \cdot 10^{-8}$	[202]	
		273	$280 \cdot 10^{-8}$	[202]	
		283	$2.85 \cdot 10^{-6}$	[3]	真空中で蒸留した水 めて純粋な水
BeO		291	$4.41 \cdot 10^{-6}$	[3]	
		299	$5.70 \cdot 10^{-6}$	[3]	
		307	$9.62 \cdot 10^{-6}$	[3]	
		323	$18.9 \cdot 10^{-6}$	[3]	蒸留水
	$9 \cdot 10^4$	291	$20 \cdot 10^{-4}$	[202]	
		773	—	[142]	
	$1.6 \cdot 10^4$	1273	—	[142]	
	$3 \cdot 10^4$	1573	—	[142]	
	$2 \cdot 10^5$	1773	—	[142]	
		1573	$1.87 \cdot 10^{-3}$	[172, 173, 256]	空気, $P_{O_2} = 0.22 \cdot 10^5 N/m^2$
		1273	$10^{-7}$	[205]	焼結 BeO,
		933	$6 \cdot 10^{-7}$	[104, 160, 56]	純質量 $2.25 \cdot 10^3 kg/m^3$
		1013	$9 \cdot 10^{-7}$	[104, 150, 56]	同 上
		1113	$4 \cdot 10^{-6}$	[104, 150, 56]	"
		1173	$5.6 \cdot 10^{-6}$	[104, 150, 56]	"



原子番号	酸化物	抵抗率 $\rho, \Omega \cdot m$	温度 $^{\circ}K$	導電率 $\sigma, m/m$	文 献	備 考
23	$V_2O_5$	$3.01 \cdot 10^{-1}$	292	—	[220]	
	$\rightarrow$	$2.69 \cdot 10^{-1}$	298	—	[220]	
		$1.86 \cdot 10^{-1}$	321	—	[220]	
		$1.43 \cdot 10^{-1}$	338	—	[220]	
		$1.00 \cdot 10^{-1}$	358	—	[220]	
		$7.96 \cdot 10^{-2}$	375	—	[220]	
		$6.15 \cdot 10^{-2}$	400	—	[220]	
		$4.89 \cdot 10^{-2}$	440	—	[220]	
		$(2.17 \sim 0.18) \cdot 10^{-2}$	773	—	[179]	
		$(1.0 \sim 1.1) \times 10^{-2}$	1273	—	[179]	
		—	243	$10^{-3}$	[120]	酸素内で焼した 純粋 $V_2O_5$
		—	295	$5 \cdot 10^{-1}$	[201]	
		—	293	$3.3 \cdot 10^{-1}$	[191]	単結晶
		—	773	37.9	[57, 22]	
		—	943	4.5	[209]	
		—	873	25	[169]	
		—	1273	183		
		—	1373	$(3.6 \sim 3.4) \times 10^4$		
		—	1573	$(7.0 \sim 7.2) \times 10^4$		
	$VO_2$	10.7	295	—	[105]	
	$\rightarrow$	2.69	369	—	[105]	
	$Cr_2O_3$	0.42	600	—	[163]	
		$1.3 \cdot 10^{-1}$	623	—	[163]	
		$2.3 \cdot 10^{-1}$	1473	—	[149]	
		12.65	618	—	[149]	
		$7.8 \cdot 10^{-1}$	1023	—	[149]	
		$4.0 \cdot 10^{-1}$	1273	—	[149]	
	$CrO_2$	$2.13 \cdot 10^{-1}$	1488	—	[205]	
	$\rightarrow$	—	1273	10		
		—	513	$2.1 \cdot 10^4$	[245]	
		—	223	$\sim 10^4$	[246]	
	$MnO$	$1 \cdot 10^4$	293	—	[146]	
		—	423	$10^{-2}$	[237]	
	$Mn_2O_4$	—	893	—		その他の酸化物を 3 多添加
		$2.0 \cdot 10^4$	1273	—	[149]	
		$1.43 \cdot 10^{-1}$	1553	—		
		$1.2 \cdot 10^{-3}$	293	$10^{-5}$	[169, 239]	

原子番号	酸化物	抵抗率 $\rho, \Omega \cdot m$	温度 $^{\circ}K$	導電率 $\sigma, m/m$	文 献	備 考
26	$FeO$	—	873	$\sim 64 \cdot 10^3$	[215]	
		—	1173	$60 \cdot 10^3$	[215]	
		—	1473	$(4.8 \sim 4.7) \times 10^3$	[182]	
		—	1573	$(1.6 \sim 11.7) \cdot 10^4$	[182]	
		—	1273	$10^3$	[205]	
	$Fe_2O_4$	$1 \cdot 10^{-1}$	293	$10^4$	[275, 259]	
		$4.74 \cdot 10^4$	398	—	[149]	
		$1.32 \cdot 10^{-1}$	873	—	[149]	
		$2.17 \cdot 10^{-2}$	1273	—	[149]	
		$7.7 \cdot 10^{-3}$	1593	—	[149]	
	$Fe_2O_3$	$6.24 \cdot 10^1$	843	—	[149]	
		10.58	973	—	[149]	
		$8.23 \cdot 10^{-1}$	1273	—	[149]	
		$6.82 \cdot 10^{-1}$	1285	—		
		—	293	$3.7 \cdot 10^{-3}$	[360]	
		—	673	$7 \cdot 10^{-14}$	[360]	
	$CrO$	$1 \cdot 10^4$	293	—	[144]	
		1.0	573	—	[144]	
		—	1273	$10 \cdot 10^2$	[205]	
		—	—	$10^{-2}$	[259]	
	$Co_3O_4$	$10^{11}$	293	—	[190]	
	$NiO$	$6.70 \cdot 10^4$	863	—	[190]	
		1.44	1273	—	[190]	
		$2.4 \cdot 10^{-1}$	1518	—	[149, 63, 199]	
		—	1273	10	[149, 63, 199]	
	$Cu_2O$	—	293	$10^{-6} \sim 10^{-7}$	[205]	
		—	400	$1.4 \cdot 10^{-2}$	[178]	
		—	500	$2.5 \cdot 10^{-2}$	[217]	
		—	293	$1 \sim 0.1$	[217]	
	$CuO$	—	973	$(0.2 \sim 0.3) \times 10^2$	[78]	
		—	1173	$\times 10^2$	[179]	
		—	—	$(2.8 \sim 3.0) \times 10^2$	[179]	
		—	1273	285	[149]	
		—	—	$10 \cdot 10^3$	[205]	
		—	—	538	[149, 673]	
		—	—	736	[149, 673]	
		—	—	1023	[149, 673]	
		—	—	1273	[149, 673]	
		—	—	1311	[149, 673]	
		—	—	1393	[149, 673]	
	$Cu_2O_3$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	293	$10^{-6} \sim 10^{10}$	[78]	

原 料 番 号	化合物	抵抗率 $\rho, \Omega \cdot m$	温度 $^{\circ}K$	導電率 $\sigma, \nu/m$	文 献	備 考
30	ZnO	$6.7 \cdot 10^4$ $5 \cdot 10^2$	1073 1623 293	$6.7 \cdot 10^4$	[63] [63] [214]	酸化亜鉛を500°Cで カ焼 酸化亜鉛を900°C でカ焼. $\sigma$ は $10^5$ — $10^6 \Omega \cdot m$ の真空中 で測定
31	Ga <sub>2</sub> O	93.4 0.59 0.026 0.0165	293 293 773 773 300 433 878 1593 40—4.2	$0.84 \cdot 10^3$ $27 \cdot 10^3$ $4.7 \cdot 10^4$ $82 \cdot 10^{-3}$ $13 \cdot 10^3$ — — — 4—45	[195] [196] [195] [195] [356] [49] [149] [149] [149] [230]	$\rho_{O_2} = 10^{-4} \Omega \cdot m$ $\rho_{O_2} = 150 \Omega \cdot m$ $\rho_{O_2} = 10^{-4} \Omega \cdot m$ $\rho_{O_2} = 150 \Omega \cdot m$
38	SiO SiO <sub>2</sub>	—	— 1473	$2.5 \cdot 10^{-4}$ $1.28 \cdot 10^{-3}$	[257] [173]	成長単結晶
39	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$5.4 \cdot 10^4$	1000	—	[129]	空気, $\rho_{O_2} = 0.22 \times$ $\times 10^5 \Omega \cdot m$ $A = 296 \nu/m$ $B = 16770^\circ K$
40	ZrO <sub>2</sub>	$2.2 \cdot 10^3$ 3.6 $1.0 \cdot 10^{-1}$ $10^4$ $10^3$ $10 \cdot 10^{-2}$ $3 \cdot 10^4$ $8 \cdot 10^3$ $7 \cdot 10^3$ $8 \cdot 10^3$ $1 \cdot 10^3$ 4 $6 \cdot 10^{-1}$ $1 \cdot 10^{-1}$ $5 \cdot 10^{-2}$ $1 \cdot 10^{-2}$ 23 $7.7 \cdot 10^{-2}$ $9.4 \cdot 10^{-2}$	973 1473 2273 973 1273 1973 573 673 873 1073 1273 1473 1673 1873 2073 2273 973 1473 1573	— — — — — — — — — — — — — — — — — — —	[147] [147] [147] [234, 56] [234, 56] [234, 56] [104, 150] [104, 150] [104, 150] [104, 150] [104, 150] [104, 150] [104, 150] [104, 150] [104, 150] [104, 150] [150] [160] [150]	純粋 ZrO <sub>2</sub>

原子番号	酸化物	抵抗率 $\rho, \Omega \cdot m$	温度 $^{\circ}K$	導電率 $\sigma, \nu/m$	文 献	備 考
41	$Nb_2O_5$	$1.6 \cdot 10^{-2}$ $0.59 \cdot 10^{-2}$ $0.37 \cdot 10^{-2}$ $8.6 \cdot 10^{-4}$	1973 2273 2473 293	— — — —	[150] [150] [150] [11]	各種の添加剤を含有
42	$Nb_2O_5$	50—80 360—380 12 360	1573 1773 1473 1773	— — — —	[169] [169] [205] [209]	
43	$MoO_3$	$3.1 \cdot 10^{-4}$	773	$3.1 \cdot 10^{-4}$	[262]	
48	$Ag_2O$ $CaO$	67.3 7.13 0.326 0.05 (0.01— $0.05) \cdot 10^{-2}$	873 293 1273 1473 1603 —	$3.1 \cdot 10^{-3}$ 7 — — — —	[262] [178] [149] [149] [149] [151]	いろいろな試験片 について
49	$In_2O_3$	$188 \cdot 10^3$	293	$188 \cdot 10^3$	[356]	
50	$SnO_2$	$97 \cdot 10^3$ $490 \cdot 10^3$ $10 \cdot 10^3$ $0.03-1$	293 293 293 293 1473 293 1058 1273 1593 573 773	— — — — — — — — — — — —	[356] [356] [218] [148] [148] [219] [149] [149] [149] [63, 78] [63, 78] [226]	2/32
56	$BaO$	65.6 2.56 0.1 $1 \cdot 10^4$ 0.22	1250 853 1373 770 1073 1473 1103 1273 1483 1000	$3 \cdot 10^{-5}$ (1-2) $\cdot 10^{-2}$ — — — — — — — — —	[195] [145] [145] [254] [143, 150] [143, 150] [149] [149] [128] [254] [126]	結 晶 ク ヲ ヲ ヲ
57	$La_2O_3$	$10^3$ 100 $10^4$ 650	1250 853 1373 770	— — — —	[195] [145] [145] [254]	
58	$CeO_2$	3.4 $2.24 \cdot 10^1$ 2.13 $1.87 \cdot 10^{-1}$ 1950*	1473 1103 1273 1483 1000	— — — — —	[143, 150] [143, 150] [149] [149] [128]	A — $24 \cdot 10^3 \nu/m$ B = $22400^{\circ}K$
59	$Pr_2O_3$	$0.50-10$ $8.3 \cdot 10^{-2}$	1000—626 1009	— —	[128] [128]	A — $87 \cdot 10^3 \nu/m$ B = $6325^{\circ}K$ A = $567 \nu/m$ B = $11140^{\circ}K$
60	$Nd_2O_3$	$110^*$	1000	—	[128]	

414

原子番号	酸化物	抵抗率 $\rho, \Omega \cdot m$	温度 $^{\circ}K$	導電率 $\sigma, \nu/m$	文献	滴 莖
62	$Sn_2O_3$	420*	1000	—		$A = 1424 \nu/m$ $B = 13409 K$
63	$Eu_2O_3$		293	$10^{-6} - 10^{-10}$	[409] [355]	グラフより $A = 495 \nu/m$ $B = 15590 K$
64	$Eu_2O_3$	$10^{-10}$	1360	555	[254]	$A = 443 \nu/m$ $B = 15010 K$
65	$Ti_2O_3$	$1 \cdot 10^{10}$ $\sim 1.0$	1000	—	[254]	$A = 1010 \nu/m$ $B = 17550 K$
66	$Dy_2O_3$	$1.67 \cdot 10^{10}$	667	—	[254]	
67	$Hf_2O_3$	$10^3$	690	—	[128]	
68	$Er_2O_3$	$\sim 10^4$	1000	—	[254]	
69	$Tu_2O_3$	$\sim 10^4$	633	—	[254]	
70	$Yb_2O_3$	$3.5 \cdot 10^{10}$	1000	—	[254]	
71	$Lu_2O_3$	$\sim 10^6$	1000	—	[254]	
72	$HfO_2$	$5 \cdot 10^7$	673	—	[254]	
73	$Ta_2O_5$	$10^3$	1773	—	[96]	
74	$WO_3$	$2 \cdot 10^2$	293	—	[147]	
75	$ReO_3$	$8 \cdot 10^{-6}$ $2 \cdot 10^{-6}$	— 293	— —	[57] [78]	$\sigma$ は常温から0.73°Cからの温度域で変化しない。
82	$PbO$	$2 \cdot 10^{-6}$ $1 \cdot 10^{-6}$	293 液体 空気	— —	[78] [76]	
		$2.59 \cdot 10^4$ $2.67 \cdot 10^3$ $12, 2$	657 745 1060	— — —	[140] [149] [149]	
		$1073$ $1173$	1073 1173	2-3 60-83	[179] [179]	
	$PbO_2$	$9.08 \cdot 10^{-7}$	273	—	[149]	
		$10^6 - 10^8$ $2.34 \cdot 10^8$ $1.44 \cdot 10^4$ 60.1	293 498 597 918	$10^4$ (162, 57) 149, 57 149, 57 149, 57	[219] [162, 57] [149, 57] [149, 57]	真空中で試験。 プレス成形
83	$Bi_2O_3$	$10^8$ $3 \cdot 10^7$ 1.0	— — 973	— — —	[57] [57] [57]	溶製 プレス成形
		$4 \cdot 10^{11}$ $1.2 \cdot 10^4$ $2.6 \cdot 10^4$	293 293 773 823	— — — —	[254] [104, 150] [104, 150] [104, 150]	



## 2 熱電性質

原子番号	化合物	熱起電力係数 $\mu V/^{\circ}C$	温度 $^{\circ}C$	文献	換算
1	H <sub>2</sub> O	1000	—	[289]	水
22	TiO	-5	293	[216]	クラフより
		-4	200	[216]	
		-6	160	[216]	
23	TiO <sub>2</sub>	300	—	[164]	
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1320	293	[201]	
		700	873	[209]	
		200	1273	[209]	
		100-120	973	[169]	
24	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	290-300	1073	[169]	
25	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	170-190	1373	[169]	
26	FeO	900	279-414	[246]	5%のV <sub>2</sub> O <sub>5</sub> を合金添加
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	385	—	[178]	
		-500	—	[171]	
		75	360	[177]	
		360	95	[177]	
		-613	673	[163]	
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-430	—	[171]	
		-500	—	[162]	
27	CoO	-400	1000	[232]	
		-250	1400	[163, 673]	
28	NiO	240	—	[178]	クラフより
29	CrO	-696	—	[194]	
	Cr <sub>2</sub> O	700	293	[171]	
30	ZnO	1000	293	[171]	
		220	313	[229]	
		290	423	[229]	
		330	613	[229]	
40	ZrO <sub>2</sub>	3-4	1173-1373	[278]	多結晶(クラフより)
41	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	800-830	1573	[169]	
		500-610	1673	[169]	
		190-210	1773	[169]	
48	CdO	-30	—	[178]	
		-40	—	[171]	
49	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1400	563	[219]	
		3600	500	[219]	
50	SnO	-140	—	[171]	
59	Pt <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1-15	—	[251]	
74	VO <sub>2</sub>	-740	—	[171]	
83	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1000	300-1000	[264]	
		400-500	773	[264]	
		300	1273	[264]	
		200	1213	[264]	
		0	1043	[264]	
		45	1018	[254]	
		-50	1013	[254]	
		-140	1003	[264]	
		-300	893	[264]	
		-439	973	[264]	
		+1000	933	[264]	
		+900	853	[264]	
90	Tl <sub>2</sub> O	2200-4000	813	[264]	
		1400-1800	1400-1800	[206]	

つづき

原子番号	化合物	抵抗率 $\rho, \Omega \cdot m$	温度 $^{\circ}C$	導電率 $\sigma, u/m$	文献	換算
92	UO <sub>2</sub>	3.3	673	0.3	[11]	
		0.25	973	4	[11]	
			295	0.93	[150]	
			3.3	1.40	[150]	
			333	2.05	[150]	
			369	3.72	[150]	
			428	7.30	[150]	
			495	12.6	[150]	
			600	23.59	[150]	
	U <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	40-10 <sup>4</sup>	293	1-10 <sup>-5</sup>	[238]	
			323	2.5-10 <sup>-6</sup>	[238]	
			373	9-10 <sup>-5</sup>	[238]	
			423	30-10 <sup>-5</sup>	[238]	
			473	15-10 <sup>-4</sup>	[238]	
			523	50-10 <sup>-4</sup>	[238]	
			573	1.3-10 <sup>-3</sup>	[238]	
			623	3-10 <sup>-2</sup>	[238]	
			673	0.07	[238]	
			723	0.14	[238]	
			773	0.24	[238]	
			< 573	1.4-10 <sup>-3</sup>	[150]	400°Cで浸熱後
				極微量		

※ 希土類金属の化合物の抵抗率は次式から求めた。

$$\rho = \frac{1}{A} \cdot e^{-\frac{B}{T}} \quad (T, ^{\circ}K)$$

# ソ連技術書 邦訳シリーズ

現場に役立つ豊富な設計データを収録し  
— チタンについて平易に説明した良書 —

ベ. ア. ガリツキー 地著

## 化学機械製作における チタンとその合金

- 定価 9800円
- 日本語全訳版 A5判 338頁
- 機械製作出版社 モスクワ 1969年

### 内 容

- 1章 化学機械製作で用いられるチタ  
ンとその合金
- 2章 チタンの耐食性
- 3章 チタン製の化学機器並びに装置  
の構造
- 4章 チタンとその合金の機械加工
- 5章 チタンとその合金の仕組加工
- 6章 チタンとその合金の溶接
- 7章 チタン製化学装置の部品及びコ  
ニットの組立並びに溶接用シグ

禁 転 載

### 酸 化 物 便 覧

昭和47年6月30日発行

定価 4,500円

監 修 グ. グ. サムソノフ  
東京出版社 <冶金> 研究所 キスクワ  
1969年  
翻 訳 有限会社 日・ソ通信社 翻訳部  
行 者 遠 藤 敬  
発 行 所 有限会社 日・ソ通信社  
〒640 和歌山市吹屋町2丁目18番地  
電話 (0734) 22-8272  
販 売 所 株式会社 アゲネ  
〒112 東京都千代田区一番町10番地  
電話 (03) 262-1731  
振替口座番号 東京 98975

Document 2

物性科学選書

鈴木 平・近角昭信・中嶋貞雄 編纂

# 電気伝導性酸化物

Conductive Oxides

東京理科大学教授  
理 学 博 士  
津 田 惟 雄

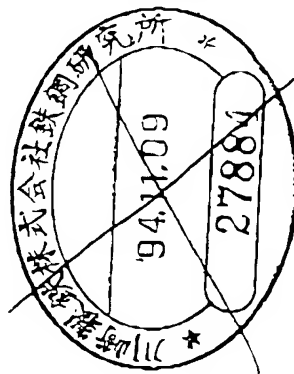
昭和十一年物理学博士  
理 学 博 士  
那 須 奎 一 郎

東京大学助教授  
理 学 博 士  
藤 森 淳

大阪大学講師  
理 学 博 士  
白 鳥 紀 一

25/32

(改訂版)



東京 裳 華 房 発 行

Shokabo

~~KTCC 岡田 謙  
鉄石炭/07  
12.872.9 (2487)  
7:0 429 文庫版  
5310 2/30 - 1 (1433)  
9/26~~

本書は引用された多くの研究成果の上に成り立っている。各著者に深甚なる敬慕を表する次第である。また、高温超伝導の分野では、とりわけ、重要な論文の見落としがあることと思われるが、御見察を賜りたい。

1993 年 9 月

津田 惟雄 那須奎一郎  
藤森 淳 白鳥 紀一

Content

目 次

1. はじめに

文 献

2. 酸化物中の電子状態と電気伝導  
electronic state in oxide and electrical conduction

§ 2.1 配位子場中のイオン	5	MIT (metal-insulator transition)	22
§ 2.2 電子のエネルギ・バンド	10	§ 2.9 良導体酸化物	34
§ 2.3 電子相関	11	2.9.1 NaCl 構造の酸化物伝導体	38
§ 2.4 電子-フォノン相互作用	11	2.9.2 コランダム	42
2.4.1 断熱近似	11	2.9.3 ルチル構造	43
2.4.2 電子-フォノン相互作用	12	2.9.4 ペロブスカイト構造	46
2.4.3 ポーラロン	15	2.9.5 $K_2NiF_6$ 構造	50
§ 2.5 乱れ	17	2.9.6 $ReO_3$ , $M_2WO_6$	51
2.5.1 Anderson 局在	17	2.9.7 バイクロア $A_2B_4O_{13}$	52
2.5.2 変長ホッピング	18	2.9.8 スピネル	54
VRH (variable range hopping)	18	2.9.9 低次元酸化物	55
§ 2.6 熱起電力と Hall 移動度	18	文 献	55
§ 2.7 磁化率	20		
§ 2.8 金属-絶縁体転移	20		

## 3. 強い電子格子相互作用と多体問題

§ 3.1 はじめに	68
§ 3.2 強結合電子格子系の二体問題	72
3.2.1 電子とフォノンのあれこれ	72
3.2.2 弱結合と広がったボース-フロ	74
3.2.3 強結合, 自己束縛, 自発的	74
並進対称性の破れ, 次元	75
性	75
3.2.4 自己束縛の動力学	79
§ 3.3 強結合電子格子系の二体問題	82
3.3.1 バイ・ボース-フロ	82
3.3.2 自己束縛励起子の	85
電荷分離状態	85
§ 3.4 強い次元電荷密度波中の	88
励起子, ボース-フロ	88
§ 3.4.1 基底状態と相関	91
3.4.2 CDW における励起子の	93
非線形格子波	94
3.4.3 電荷移動型励起子	96
3.4.4 共鳴 Raman 散乱と	96
STE からの発光	96
文 献	96
3.4.5 光誘起吸収	98
3.4.6 1次元強結合 Peierls-	99
Hubbard モデル	99
3.4.7 ソリトン型緩和	101
3.4.8 ボース-フロ型緩和過程	105
§ 3.5 超伝導と電荷密度波の対立	107
3.5.1 多ボース-フロ系と	109
有効ハミルトニアン	111
3.5.2 相 関	111
§ 3.6 強結合多電子格子系の	115
超伝導転移温度	115
3.6.1 $T_c$ の期待される性質	115
3.6.2 $T_c$ の弱結合強結合内挿	116
理論	119
§ 3.7 非線形振動と強く結合する	119
電子系の超伝導	119
3.7.1 格子振動の非線形性,	119
非調和性	119
3.7.2 非調和型 Peierls-	124
Hubbard 模型	124
3.7.3 非調和性と金属超伝導	125
(CDW, SDW) 転移	125
3.7.4 同位元素効果と非調和性	128
文 献	132

## 4. 電子間相互作用

§ 4.1 はじめに	137
§ 4.2 電子間相互作用のモデル化	138
§ 4.3 1 電子近似と電子相関	142
4.3.1 Hartree-Fock 近似	143
4.3.2 局所密度近似	145
4.3.3 電子相関効果	146
§ 4.4 遷移金属イオンの電子状態	147
4.4.1 Hartree-Fock 近似による	147
取扱い	149
4.4.2 配位子場理論	149
4.4.3 Mott 始端体の d-バンドと	153
キャリアの導入	155
§ 4.5 d 電子と p 電子の混成	155
4.5.1 Mott-Hubbard 型と	181
遷移移動型	155
4.5.2 配位間相互作用理論	158
§ 4.6 磁気的相互作用	163
4.6.1 超交換相互作用	163
4.6.2 金属中の局在 s-メント	166
§ 4.7 電子相関の強い金属	168
4.7.1 金属-絶縁体転移	168
4.7.2 Hubbard モデルを用いた	169
4.7.3 Fermi 液体としての性質	170
§ 4.8 長距離 Coulomb 相互作用	175
4.8.1 遷移原子価状態	176
4.8.2 Anderson 局在	177
文 献	181

## 5. 代表的な導電性酸化物

§ 5.1 $\text{ReO}_3$ , 最も伝導度の高い	185
d $\pi$ 伝導体	185
§ 5.1.1 結晶構造	187
§ 5.1.2 電子の性質	197
§ 5.2. $\text{SnO}_2$ と $\text{TiO}_2$ : 酸化物半導体	197
§ 5.2.1 $\text{SnO}_2$ のバンド構造	199
§ 5.2.2 $\text{SnO}_2$ の電気伝導度	205
§ 5.2.3 $\text{SnO}_2$ の光学的性質	206
§ 5.2.4 $\text{TiO}_2$	206
§ 5.3 $\text{LiTiO}_2$ と $\text{LiV}_2\text{O}_7$	211
§ 5.3.1 $\text{ReO}_3$ , 最も伝導度の高い	211
結晶構造	212
§ 5.3.2 電子の性質	217
§ 5.3.3 超伝導の性質	218
§ 5.3.4 絶縁体: 零でない状態密度	223
§ 5.3.5 金属-絶縁体転移 (MIT)	224
§ 5.3.6 $\text{LiV}_2\text{O}_7$ , $\text{ZnV}_2\text{O}_7$	224
§ 5.4 $\text{WO}_3$ と $\text{Nb}_2\text{WO}_7$	224

# conductive oxides

## 2. 酸化物中の電子状態と電気伝導

Table 2-2  
2-2 表 電気伝導性酸化物結晶半導体の比較例にとりては \$5.10\$ を見よ

酸化物	抵抗率 (m, 300 K)	伝導率	文献
NaCl 型 oxide			
TiO	$3 \times 10^{-10}$ 超伝導 $T_c = 2.3$ K	resistivity Pauli para. Susceptibility magnetic reference	51, 65, 79, 155
VO	$2 \times 10^{-10}$	Curie - Weiss 的	51, 65
NbO	$1.3 \times 10^{-10}$		73, 79, 157, 274, 275
LaO	$2.7 \times 10^{-10}$	温度によらない	158
NdO	$7 \times 10^{-10}$	温度によらない	158
SmO	$2 \times 10^{-10}$	温度によらない	158
EuO, x	$1-10^{-10}$	磁性性, 高温で Curie-Weiss	159
LiVO <sub>3</sub> (層状 NaCl)	1473 K で金属? - 超伝導転移	not Pauli para.	160, 161

Spinel 型			
Li <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$2 \times 10^{-10}$ ( $T - T_c$ ), 超伝導 $T_c = 13.7$ K	Pauli para.	162-166
LiM <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (M = Li, Al, Cr)	金属 - 超伝導転移 Li <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> ...		167
Li <sub>2</sub> M <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>4</sub>			168
M = Mg	$x < 0.2$ , 金属, 超伝導	Pauli para.	
M = Mn	$x = 0.6$ で金属 - 超伝導転移, 超伝導 $T_c = 3.6$ K ( $x = 0.2$ )	Curie - Weiss	169, 170
Li <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$8 \times 10^{-10}$	Curie - Weiss	79, 170
Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$4 \times 10^{-10}$ , 124 K で金属? - 超伝導転移	ferromagnetic, $T_c = 850$ K	

Perovskite R <sub>2</sub> O <sub>7</sub>			
R <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	$1 \times 10^{-10}$	Pauli para.	171
M <sub>2</sub> R <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		Pauli para.	171, 172
M <sub>2</sub> WO <sub>7</sub>	超伝導 $T_c = 7.7$ K (Rb, hexagonal)	Pauli para.	128, 172-174
Al <sub>2</sub> W <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 結晶 (Perovskite-R <sub>2</sub> O <sub>7</sub> の類似)		Pauli para.	175
A = K	$6.7 \times 10^{-10}$		
A = Rb	$6.2 \times 10^{-10}$		
A = Tl	$7.9 \times 10^{-10}$		

## 2.8 金属 - 超伝導転移: MIT

酸化物	抵抗率 (m, 300 K)	伝導率	文献
Na <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> W <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	$10^{-10}$ ( $x = 0.64$ ), $x = 0.18$ で金属 - 超伝導転移, アンドラーソン局在?, 結晶変化する		176, 177
M <sub>2</sub> NbO <sub>7</sub> M = Er	$4 \times 10^{-10}$ ( $x = 0.76$ ), $0.65 < x < 0.92$ で金属 アンドラーソン局在?		178, 179
Na <sub>2</sub> -Sr <sub>2</sub> NbO <sub>7</sub> RTiO <sub>3</sub> R = La	$2 \times 10^{-10}$ , 金属? - 超伝導転移 (125 K)		180
R = Ce	金属? - 超伝導転移 (100-65 K)	caused antiferro. $T > T_N = 125$ K で大きな Pauli para. $T_N = 116$ K, complex antiferro, antiferro-mag. metal?	181, 182
Ca <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> Q <sub>2</sub> W <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ( $n = 2, 3, \infty$ )	層状, 還元されて金属, ゆるやかな金属 - 超伝導転移	MIT Pauli para.	182 a.
CaVO <sub>3</sub> SrVO <sub>3</sub>	$4 \times 10^{-10}$ $3 \times 10^{-10}$ , 単結晶	Pauli para. 85 K 以下で弱く, for romag. 85 K 以上で Curie - Weiss でも Pauli para. でもない	82 82, 83
La <sub>2</sub> -Sr <sub>2</sub> VO <sub>3</sub> Ba <sub>2</sub>	$x > 0.23$ 金属 $x < 0.23$ 半導体	antiferro, Curie-Weiss 的 アンドラーソン局在	183, 187 51
(Sr → Ba)	$x = 0.2$ で活性エネルギー = 0.008 eV $n \approx 2$ で金属, $4 \times 10^{-10}$ ( $n = 2$ ), $2 \times 10^{-10}$ (3), $10^{-10}$ ( $\infty$ )		184
Sr <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> W <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ( $n = 1, 2, 3, \dots$ )	金属, 少なくとも 5 K 以上で非超伝導	112 Pauli para.	185-188
Ca <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> Q <sub>2</sub> W <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Ba <sub>2</sub>	金属, 少なくとも 5 K 以上で非超伝導		189-191
La <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Ba <sub>2</sub>	金属, 少なくとも 5 K 以上で非超伝導		191
La <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> W <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Ba <sub>2</sub>	金属, 少なくとも 5 K 以上で非超伝導		191
Ca <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> VO <sub>3</sub>	$3.2 \times 10^{-10}$ ( $x = 0.5$ ), $d\rho/dT = 0$ ( $x = 0.4-0.45$ )		184

28/32

酸化物	抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ , 300 K)	磁化率	文献
$\text{CaCoO}_3$	$7 \times 10^{-4}$ 単結晶	90 K 以下で弱い ferromag. 300 K 以上で Curie-Weiss	64, 85
$\text{SrCrO}_3$	$4 \times 10^{-6}$	Pauli para.	192
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	$10^{-4}$	$0.2 < x < 0.4$ で金属で、 その他のとき ferromag.	76, 86, 87, 210
$\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_{3.01}$	$10^{-3}$ ( $0.04 < x < 0.4$ , 500 K)	Curie-Weiss	193
$\text{CaFeO}_3$	0.3 焼結体 $d\rho/dT < 0$ , $< 115 \text{ K}$	antiferromag. $< 115 \text{ K}$	93
$\text{SrFeO}_3$	$2 \times 10^{-3}$	antiferromag. $< 134 \text{ K}$	89-92
$\text{SrCoO}_3$	$10^{-3}$ 焼結体 $d\rho/dT \leq 0$	ferromag. $< 212 \text{ K}$	93
$\text{YCoO}_3$	1200 K より上で金属		194
$\text{ErCoO}_3$	1200 K より上で金属		194
$\text{LaCoO}_3$	$d\rho/dT > 0$ , $> 700 \text{ K}$	ハイスピン, コウスビ ン共存	95-97
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$	$d\rho/dT < 0$ , $< 600 \text{ K}$ $520-770 \text{ K}$ でのゆるやかな 金属-絶縁体転移	磁気抵抗効果モーショント	
$\text{LaNiO}_3$	$d\rho/dT > 0$ , $\rho < 10^{-6}$ ( $x = 0.5$ ) 焼結体	$x < 0.3$ で ferromag. 高温で Curie-Weiss	195, 196
$\text{RNiO}_3$ (R: Pr, Nd, Sm, Eu)	金属-絶縁体転移 135 K (Pr), 201 K (Nd), 403 K (Sm), 460 K (Eu)	大きな Pauli para. $T_N = 135 \text{ K}$ (Pr), 195 K (Nd), 225 K (Sm), 205 K (Eu)	98, 99, 197-199 101, 102
$\text{LaCuO}_3$	$3 \times 10^{-3}$ 焼結体	Pauli para.	198, 200
$\text{EuNiO}_3$	$5 \times 10^{-3}$	$T_N(?) = 12 \text{ K}$ , 非常に 反強磁性金属?	201
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	$4 \times 10^{-4}$ 焼結体	antiferro? $< 110 \text{ K}$ , 高温で Curie-Weiss, 4.2 K まで磁気秩序なし?	202
$\text{CaRuO}_3$	$2.5 \times 10^{-3}$ 単結晶		103, 104, 105, 105, 203
$\text{Ca}_{1-x}(\text{La}, \text{Y})_x\text{Ru}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$	金属 ( $x \leq 1$ , $y \leq 1$ )		204
$\text{SrRuO}_3$	$2.8 \times 10^{-3}$ 単結晶	ferromag. $< 160 \text{ K}$ , 高 温で Curie-Weiss, 非 局在鉄磁性	103, 104, 106, 205

酸化物	抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ , 300 K)	磁化率	文献
$\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{RuO}_3$ ( $x = 0.1, 0.3, 0.5$ )	半導体	Curie-Weiss	104 a
$\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$	金属	$x \geq 0.4$ 強磁性 1 K 元, 2 K 元	104 a
$\text{BaRuO}_3$	金属, not perovskite		104
$\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{RuO}_3$	金属		104 b
$\text{Ba}_1\text{Sr}_1\text{RuO}_3$	金属, real perovskite	antiferromag.	104
$\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{RuO}_3$	金属	Curie-Weiss	104 a
$\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{RuO}_3$ (M = Ca, Sr, Ba)	$10^{-3} - 10^2$ p 型半導体	Curie-Weiss コウスビン	104 c
$\text{SrTiO}_3$	$4 \times 10^{-6}$ 焼結体	Pauli para.	205
$\text{BaPbO}_3$	$3 \times 10^{-3}$ , $d\rho/dT > 0$ ; 室温で超伝導 $T_c = 0.4$ K, 電流密度 0.013/分 子		111
$\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{PbO}_{3-x}$	$1.5 \times 10^{-3}$ 焼結体, 金 属 ( $x < 0.5$ )		206
$\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$	超伝導 $T_c = 13 \text{ K}$		111
$\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$	超伝導 $T_c = 22 \text{ K}$		116, 207-209
$\text{BaPb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$	超伝導 $T_c = 3.5 \text{ K}$		211
$\text{Sr}(\text{Pb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_{3-x}$	$x \leq 0.2$ 金属	Pauli para.	211 a
$\text{Sr}(\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x)\text{O}_{3-x}$	$x \leq 0.05$ 金属		211 a
$\text{Ba}(\text{Pb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_{3-x}$	$x \leq 0.3$ 金属	Pauli para.	211 a
$\text{MMoO}_3$			108-110, 212
M = Ca	$10^{-3}$	Pauli para.	
M = Sr	$10^{-4}$	Pauli para.	
M = Ba	$2 \times 10^{-3}$	Pauli para.	
(Ba, Ca, Sr)TiO <sub>3-x</sub>	$x = 0$ 焼結体, SrTiO <sub>3</sub> , 超伝導		213-216
$\text{KSnO}_3$ , IV			
$\text{LaReO}_3$	$1.4 \times 10^{-4}$		217, 218
$\text{LaRuO}_3$	$1.4 \times 10^{-4}$		217
$\text{BiRuO}_3$	$2.9 \times 10^{-3}$		217
コランダム型 $\text{VO}_3$	$10^{-3}$ , 168 K で金属-絶 縁体転移, $\alpha$ 軸方向で高 温でもう一つの転移	低温で antiferro	219
$\text{TiO}_3$	$9 \times 10^{-3}$ , 960 K 当り ゆるやかな金属-絶縁 体転移?		219-221
$\text{RbO}_3$	$4 \times 10^{-3}$ , $d\rho/dT < 0$ , 半金属	Pauli para.	222

酸化物	抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ , 300 K)	磁化率	文献
ルチウム・ $\text{MoO}_4$ 型 ( $\text{Mg}$ あるいは $\text{Ca}$ 含有)			
$\text{VO}_2$	$5 \times 10^{-4}$ (370 K), 金属 ( $> 360$ K)	ferromag. $< 392$ K	61, 79, 223-225
$\text{CrO}_2$	$3 \times 10^{-4}$		77, 79
$\text{NbO}_2$	1070 K で $\sigma$ 軸に沿って 金属-絶縁体転移?		226, 227
$\text{MoO}_3$	$2 \times 10^{-4}$	Pauli para.	79, 228, 229
$\text{WO}_3$	$3 \times 10^{-4}$	Pauli para.	228
$\text{ReO}_3$	$10^{-4}$ , 2 相	Pauli para.	228
$\text{RuO}_3$	$2 \times 10^{-4}$	Pauli para.	74, 230-234
$\text{RhO}_3$	$< 10^{-4}$	Pauli para.	228, 235
$\text{OsO}_3$	$6 \times 10^{-4}$	Pauli para.	228, 232
$\text{IrO}_3$	$5 \times 10^{-4}$	Pauli para.	74, 228, 230-232
$\text{PtO}_2$	$6 \times 10^{-4}$ , 半金属?	Pauli para.	78, 228, 235
$\text{V}_2\text{O}_5$	金属-絶縁体転移	1 次元スピンの配列?	236-238
$\text{V}_2\text{O}_5$ ( $n=4-8$ )	金属-絶縁体転移 ( $n=4, 5, 6, 8$ )	mixed CDW-SDW metallic and antiferro. ( $n=7$ )	76, 223, 239-247
$\text{TiO}_2$	$10^{-4}$ , 金属 $> 450$ K		75
$\text{Ti}_2\text{O}_3$ ( $n=4-9$ )	$10^{-4}$ , 金属? 絶縁体 転移, 87, 9?		76, 248, 249
$\text{SnO}_2$	$3 \times 10^{-4}$ ( $n=8, 300$ K)	bipolaronic conduction? ( $n=4$ ), 半導体-半導体転移 ( $n=7, 120$ K)	
$\text{Na}_2\text{TiO}_3$	絶縁半導体, $< 2 \times 10^{-4}$		250
$\text{K}_2\text{NiF}_6$			261
$\text{La}_2\text{NiO}_4$ ( $n=1$ in $\text{La}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4-x}$ )	正温度転移, 絶縁体 $\rightarrow$ $77$ K で, 正温度転移 近隣の 650 K で金 属-絶縁体転移	Curie-Weiss canted antiferromag.	120-122, 252-254
$\text{La}_2\text{NiO}_4$ ( $n=2$ )	金属		199
$\text{La}_2\text{NiO}_4$ ( $n=3$ )	金属		199
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$	金属 ( $x > 0.8$ )		254-257
$\text{Nd}_2\text{NiO}_4$	$dp/dT > 0$ , $> 500$ K	Curie-Weiss	252
$\text{La}_2\text{CuO}_4$	$10^{-4}$ , $dp/dT \sim 0$ ( $200 < T < 539$ K)		253, 258-260

酸化物	抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ , 300 K)	磁化率	文献
$\text{La}_{1-x}\text{Lu}_x\text{CuO}_4$ (Pr, Nd)	$1-0.1$ , $dp/dT \sim 0$		261
$\text{Sr}_2\text{RuO}_4$	面内 $10^{-4}$		104, 262, 262 a
$\text{Sr}_2\text{RhO}_4$	$10^{-4}$ , $dp/dT > 0$ ( $< 150$ K)	240 K で $x$ 極大	263
$dp/dT < 0$ ( $> 150$ K)			
バイロクロイト			
$\text{MnV}_2\text{O}_{7-y}$			264
M = Ti	10, 半導体		
M = Lu	半導体	ferromag. $T_c = 80$ K	264
$\text{MnMnO}_{4-y}$			
M = Ti	0.1, $dp/dT > 0$ (細く の温度範囲で)	ferromag. $T_c = 117$ K	264
$\text{MnCoO}_4$			265
M = Y	絶縁体?	スピングラス?	
M = Nd	金属, 金属-絶縁体転 移?	ferromag.	
M = Sm	金属, 金属-絶縁体転 移?	ferromag.	
M = Gd	金属?, 金属-絶縁体 転移?	ferromag.	
M = Tb	絶縁体?		
M = La	2次元, バイロクロイト でない		
$\text{Pb}_2\text{TeO}_6$		Pauli para.	264
$\text{M}_2\text{RuO}_6$			264
M = Ti	金属-絶縁体転移?		
M = Pb	$5 \times 10^{-4}$ , ペロフスカイト に転移する	Pauli para.	
M = Bi	$7 \times 10^{-4}$ (Bi-Gd で金 属-絶縁体転移)	Pauli para.	
M = Lu	$10^{-4}$		
M = Y	絶縁体, correlation induced insulator?		
$\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Ru}_{1-x}\text{O}_{6-x}$	$1.3 \times 10^{-3}$ (圧粉体), 金属 ( $x > 1.5$ ), 金属- 絶縁体 $T$ ンダーソン転 移?		152
$\text{Pb}_{1-x}\text{Ru}_{1-x}\text{Pb}_x\text{O}_{6-x}$	$dp/dT > 0$ ( $x < 0.4$ ), $dp/dT < 0$ ( $x > 0.4$ ), $5 \times 10^{-4}$ ( $x = 0.4$ )		153



## 2. 酸化物中の電子状態と電気伝導

酸化物	抵抗率 ( $\Omega\cdot\text{cm}$ , 300 K)	電化率	文献
$\text{M}_2\text{RhO}_7$			264
M = Ti	金属		
M = Pb	半導体		
M = Bi	$3 \times 10^{-3}$ , ヘロアスカイ トへ相転移	Pauli para.	
$\text{M}_2\text{ReO}_7$			264
M = Pb	$2 \times 10^{-3}$	Pauli para.	
M = Cl			
$\text{M}_2\text{OsO}_7$			264
M = Ti	$2 \times 10^{-3}$		
M = Pb	$4 \times 10^{-3}$	Pauli para.	
M = Lu	$10^{-4} - 10^{-3}$		
$\text{M}_2\text{InO}_7$			264
M = Ti	$2 \times 10^{-3}$		
M = Pb	$2 \times 10^{-3}$	Pauli para.	
M = Bi	$2 \times 10^{-3}$	Pauli para.	
M = Lu	$4 \times 10^{-3}$		
$\text{M}_2\text{PtO}_7$			264
M = Pb	半導体		
M = Ti	半導体		
その他			
$\text{Ti}_2\text{O}_7$	$9 \times 10^{-3}$ 単結晶		266-268
$\text{TiO}_2$	$4 \times 10^{-6}$ 単結晶		266-268
$\text{La}_2\text{ReO}_7$	金属	Curie - Weiss	269
$\text{Cu}_2\text{O}_7\text{MCl}$ (M = Sc, In)	$1.5 \times 10^{-4}$ (Sc), $8 \times 10^{-3}$ (In)	低電ピークを抜き 温度変化なし (In)	270
$\text{Ag}_2\text{O}_7$	超伝導, 1.04 K (X- $\text{NO}_3$ ), 0.3 K (F), 0.15 K (BF)		271
低次元物質			
$\text{Pd} - \text{La}_2\text{O}_7$	金属 ( $x > 0.01$ ), $4 \times 10^{-3}$ ( $x = 0.09$ , 焼結 体), $2.2 \text{ K}$ まで超伝導 にならない	Pauli para.	272
$\text{V}_2\text{V}_2\text{O}_7$			
M = Cu	$2 \times 10^{-3}$ , 金属 ( $x = 0.55$ ) バイポーラロン, 1次元	Curie - Weiss	273
M = Na	$10^{-4}$ , 半導体, バイポー ラロン, 1次元	Curie - Weiss, 超伝導	

## 52.8 金属-絶縁体転移: MIT

33

酸化物	抵抗率 ( $\Omega\cdot\text{cm}$ , 300 K)	電化率	文献
(FeO) プテンブロンズ			273
$\text{Li}_2\text{MnO}_4$	絶縁体? - 超伝導体転 移 $T_c = 1.9 \text{ K}$ , 24 K 以 下で $d\rho/dT < 0$ , 1次 元		
$\text{Fe}_2\text{MoO}_7$	125 K 以下で $d\rho/dT$ $< 0$ , 1次元		
$\text{Mn}_2\text{MoO}_7$ (M = K, Rb, Ti)	$(\times 10^{-4})$ (K) 180 K で incommensurate CDW 90 K で commensurate, 1次元		
$\text{K}_2\text{LiMoO}_7$	絶縁体		
$\text{Mn}_2\text{MoO}_7$ (M = Na, K, Ti)	commensurate CDW 120 K (K), 80 K (Na), 120 K (Ti) 2次元		
$\text{Ni}_2\text{O}_{7-x}$ 自然 $\div 4 (y, z)$	2次元 incomm. CDW 109 K, 100 K		
$\text{La}_2\text{O}_{7-x}$ $y = 8$	incomm. CDW 315 K		
$\text{La}_2\text{O}_{7-x}$ $y = 9$	incomm. CDW 500 K		
$\text{La}_2\text{O}_{7-x}$ $y = 10$	incomm. CDW 610 K		
$\text{Mo}_7\text{O}_{21}$	$4 \times 10^{-3}$ , 金属-絶縁体 転移, 110 K	antiferro. ? $< 110 \text{ K}$	

図 3-2 で示すように, MIT の低温絶縁体相で反強磁性が現れることがあ  
る。スピンに 2 種類出てくれば, Peierls 転移のときと同じように, 逆格子空  
間系の単位胞が半分の大きさになって, そのため絶縁体になるであろうと指  
揮したのは Slater であるが, 現実にそのために MIT が起こったのかどうか  
は, 構造相転移をともしただけに判定がむずかしい。

次元数が高い場合でも, 特別な条件下ではある特定の波数の電子なりフォ  
ノンが中核的に寄与して相転移を起こすことがある。たとえば, 金属の  
Fermi 面の形が正方形をしているとすると, その相対する線を結ぶ波数ベクト  
が  $q_0$  ならば, 1 次元のときと同じように, 系は  $q_0$  の外品に対して不安定  
になり,  $q_0$  で変調されたより安定な状態, 電荷密度波 (CDW, charge density

有効質量(電子)(バンド構造も見よ)

effective mass

増幅 46, 75, 169, 210, 216

EuO 340

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 328ReO<sub>3</sub> 196

Si 201

SrO<sub>2</sub> 200TiO<sub>2</sub> 209

YBCO 369

WO<sub>3</sub> 233有効ボーン子数  $N_{\text{eff}}$  effective Bohr magneton number 22

誘電関数 dielectric function 239

誘電損失 dielectric loss 318

誘電定数 dielectric constant

SnO<sub>2</sub> 209TiO<sub>2</sub> 209WGa<sub>2</sub> 233

歪んだ反強磁性 canting antiferromagnetism 51, 256

ゆらぎ fluctuation 117, 142, 146, 170, 328, 383

目

位置消滅 position annihilation

196, 259

ラ

Luttinger の定理

Luttinger's theorem 171

Racah パラメータ

Racah parameter 153

Raman 散乱 Raman scattering

BSCCO 405

LaCuO<sub>4</sub> 370

LSCO 368

YBCO 391

リ

Little 型超伝導 Little - type superconductivity 239

リジッドバンド模型 rigid-band model 155

共有八面体 edge sharing octahedron 197

磁界間隔, 長さ critical separation 23, 239

磁界散乱 magnetic critical scattering 341

ル

ルナル ruby 43, 205

ルビィ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Fe) ruby 42ReO<sub>3</sub> 構造 ReO<sub>3</sub> structure 185

励起エネルギー excitation energy 150

励起子 exciton 79

電荷分離 85

CT 励起子 96

EuO 343

## 著者略歴

津田 清雄

1935 年兵庫県出身。東京大学理学部物理学科卒。同大学院物理学専攻物理学専攻修了。同大学物理学研究所助手。分子科学技術研究所材料研究員。現在 東京理科大学教授 (理学部応用物理学科)。専攻 超伝導。

野村 隆二

1946 年山形県出身。東北大学理学部物理学科卒。同大学院物理学専攻物理学専攻修了。東京大学物理学研究所助手。分子科学技術研究所材料研究員。現在 高エネルギー物理学研究所教授 (総合研究大学院大学)。専攻 超伝導。

藤原 博

1953 年東京都出身。東京大学理学部物理学科卒。同大学院物理学専攻物理学専攻修了。科学技術庁無線材料研究所主任研究員を経て現在 東京大学助教授 (理学部物理学科)。専攻 超伝導。

白鳥 紀二

1936 年千葉県出身。東京大学理学部物理学科卒。同大学院物理学専攻物理学専攻修了。現在 大阪大学助教授 (理学部物理学科)。専攻 超伝導。

## 放射性同位体 電気伝導性酸化物 (改訂版)

1983 年 1 月 20 日 第 1 版発行

1987 年 7 月 25 日 増補第 3 版発行

1993 年 10 月 15 日 改訂第 4 版発行

後  
省  
略

著 者 津田 清雄

藤原 博

白鳥 紀二

吉野 達治

発行者 東京理科大学

東京理科大学 3702-0166-9

株式会社 義 基 房

印刷所 中央印刷株式会社

製本所 板倉製本印刷株式会社



社団法人

自然科学者協会

本書の複製権は、著者等以上の例外を除き、  
「出版物の複製利用関係」で定める特別の必要と  
する出版物です。すでに日本物理学会センターと  
複製をされている方も事前に日本物理学会センタ  
ー (03-3269-5784) の同意を得てください。

ISBN 4-7853-2606-9

Printed in Japan